

MANUFACTURE OF ZEOLITE

Publication number: JP59195523

Publication date: 1984-11-06

Inventor: NUMATA MASAHIRO

Applicant: ONODA CHEM IND CO LTD; ONODA CEMENT CO LTD

Classification:

- International: C01B39/14; C01B39/00; (IPC1-7): C01B33/28

- European:

Application number: JP19830069348 19830420

Priority number(s): JP19830069348 19830420

Report a data error here

Abstract of JP59195523

PURPOSE: To reduce the production cost of zeolite by using amorphous hydrated silica, a by-product of the synthesis of cryolite and aluminum fluoride, as a silica source in manufacturing zeolite used for synthetic detergent. **CONSTITUTION:** In manufacturing zeolite which is suitably used for synthetic detergent, amorphous silica contg. 40-60% water content, a by-product of the synthesis of cryolite or aluminum fluoride from silico-fluoride is used as a silica source. For the production, $\text{Al}(\text{OH})_3$ is dissolved in an aq. soln. of NaOH , and said amorphous hydrated by-product silica, in powdery form or as a suspension in water or an aq. soln. of NaOH , is added to the soln., and reacted. In this case, SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O and water in the by-product silica, $\text{Al}(\text{OH})_3$, and NaOH are used to satisfy the ratio shown in equation (1). The reaction is carried out while agitating violently, and zeolite is crystallized at 80-105 deg. C under ordinary pressure. Thus, zeolite is manufactured at low cost.

$$(1) \quad \frac{(\text{Na}_2\text{O}) / (\text{Al}_2\text{O}_3)}{(\text{SiO}_2) / (\text{Al}_2\text{O}_3)} = 1.5 \sim 3.1$$

$$\frac{(\text{H}_2\text{O})}{(\text{H}_2\text{O}) + (\text{Na}_2\text{O}) + (\text{Al}_2\text{O}_3) + (\text{SiO}_2)} \times 100 = 30 \sim 96 \%$$

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number:

59195523 A

(43) Date of publication of application: 06.11.1984

(51) Int. Cl. C01B 33/28

(21) Application number: 58069348

(22) Date of filing: 20.04.1983

(71) Applicant: ONODA KAGAKU KOGYO KK

ONODA CEMENT CO LTD

(72) Inventor: NUMATA MASAHIRO

(54) MANUFACTURE OF ZEOLITE

manufactured at low cost.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To reduce the production cost of zeolite by using amorphous hydrated silica, a by-product of the synthesis of cryolite and aluminum fluoride, as a silica source in manufacturing zeolite used for synthetic detergent.

CONSTITUTION: In manufacturing zeolite which is suitably used for synthetic detergent, amorphous silica contg. 40W60% water content, a by-product of the synthesis of cryolite or aluminum fluoride from silicofluoride is used as a silica source. For the production, $\text{Al}(\text{OH})_3$ is dissolved in an aq. soln. of NaOH , and said amorphous hydrated by-product silica, in powdery form or as a suspension in water or an aq. soln. of NaOH , is added to the soln., and reacted. In this case, SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O and water in the by-product silica, $\text{Al}(\text{OH})_3$, and NaOH are used to satisfy the ratio shown in equation (1). The reaction is carried out while agitating violently, and zeolite is crystallized at $80\text{W}105^\circ\text{C}$ under ordinary pressure. Thus, zeolite is

$$(1) \quad \frac{(\text{Na}_2\text{O}) / (\text{Al}_2\text{O}_3) = 1.5 \sim 3.1}{(\text{SiO}_2) / (\text{Al}_2\text{O}_3) = 1.5 \sim 2.1} \times 100$$

$$\frac{(\text{H}_2\text{O}) + (\text{Na}_2\text{O}) + (\text{Al}_2\text{O}_3) + (\text{SiO}_2)}{(\text{H}_2\text{O})} = 90 \sim 98 \text{ \%}$$

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—195523

⑤ Int. Cl.³
C 01 B 33/28

識別記号

庁内整理番号
7417—4G

④ 公開 昭和59年(1984)11月6日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ ゼオライトの製造方法

① 特 願 昭58—69348

② 出 願 昭58(1983)4月20日

③ 発 明 者 沼田全弘

安孫子市天王台6—1—5

④ 出 願 人 小野田化学工業株式会社
東京都千代田区丸の内1—8—2

⑤ 出 願 人 小野田セメント株式会社
小野田市大字小野田6276番地

⑥ 代 理 人 弁理士 野中克彦

明 細 書

1. 発明の名称

ゼオライトの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 珪弗化物を用いて水晶石若しくは弗化アルミニウム等を合成する際に副生する含水非晶質シリカ、水酸化アルミニウム、水酸化ナトリウム及び水をそれらの構成々分である Na_2O 、 Al_2O_3 および SiO_2 ならびに H_2O がいずれもモル比若しくはモル%で

$$[\text{Na}_2\text{O}] / [\text{Al}_2\text{O}_3] = 1.5 \sim 3.1$$

$$[\text{SiO}_2] / [\text{Al}_2\text{O}_3] = 1.5 \sim 2.1$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2\text{O}] + [\text{Na}_2\text{O}] + [\text{Al}_2\text{O}_3] + [\text{SiO}_2]} \times 100 \\ = 80 \sim 98 \text{モル\%}$$

の範囲内にある如く混合激しい攪拌下に反応させ、常圧、80～105℃で結晶化させることを特徴とするゼオライトの製造方法。

(2) 水酸化アルミニウムを水酸化ナトリウム水溶液に溶解し、該溶解により得られた溶液に含水

非晶質シリカ又は該物質を水若しくは水酸化ナトリウム水溶液に懸濁させたものを混合する特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、シリカ源として一定の含水非晶質シリカを用いるゼオライトの製造方法に関する。更に詳しくは珪弗化物を用いて水晶石若しくは弗化アルミニウム等を合成する際に副生する40～60重量%の水分を含有する該シリカ(以下副生シリカという)をシリカ源とする該製造方法に関する。

ゼオライトの需要は、この物質の合成洗剤への配合開始とともに急速に増加し、今や出来るだけ低コストでゼオライトを製造し、供給することがゼオライト製造業者の社会的使命となっている。ゼオライトは通常シリカ、アルミナおよびソーダからなる組成物を水熱反応させることより成る方法により製造されている。洗剤用ゼオライトの代表的製造方法は次の二つである。その一つは、珪酸ナトリウム(水ガラス)とアルミン酸ナトリウ

ムとを所定割合に混合して結晶化させることから成る方法であり、他の一つは前処理した粘土鉱物等の珪酸塩を成分調整して結晶化させることより成る方法である。前者の場合、シリカ源およびアルミナ源を水酸化ナトリウム溶液に溶解させるため夫々箇別の設備を要する。この方法は原料の精製が容易であり、白色度およびイオン交換能力に優れたゼオライトを安定的に製造できる。その反面製造工程および操作が複雑となるため、設備投資および運転経費が高くなり易く最終的にゼオライトを安価に製造でき難い欠点がある。後者の場合、前者における原料コストが高くなる欠点を伴わないという観点から、天然産の安価な原料を利用する目的で開発された。しかし、原料が天然鉱産物であるため、次のような好ましくない諸成分、すなわち、ゼオライトの晶析を妨げる成分、反応性に劣る成分若しくは製品ゼオライトの物性若しくは品位等を低下させる成分その他を多く含む場合がある。このため後者の方法においては、天然産原料の純度もしくは反応性を高めるため

に、該原料の前処理たとえば酸処理若しくは微粉碎・仮焼のいずれかが必要である。この故に後者の方法を採用しても最終的製造コストは、結局前者の方法を採用した場合と同程度になってしまう。あまつさえ、後者に係るゼオライト製品は、赤味がかった黄色に着色する等前者に比べて品質がなお若干劣る傾向がある。

公知技術に係るゼオライトの製造方法の前述の実情にかんがみ、本発明者等は、殊に合成洗剤用として適したゼオライトの経済的な製造方法につき研究を重ねた。その結果、前述の副生シリカに付き、イ、化学的活性に富み、ロ、80℃程度の温度で容易に低濃度水酸化ナトリウム水溶液に分散ないし溶解する等の特徴を見出した。そしてこのものをゼオライト製造のためのシリカ源として使用すると、公知方法の珪酸ナトリウムをシリカ源として使用した場合と比較して優るとも劣らない洗剤用として適したゼオライトをより簡易な製造設備でより低コストで製造し得る事実を見出し、本発明に到達した。

以上の記述から明らかなように本発明の目的は、従来あまり利用されていなかった特定の副生シリカを有効利用して簡易かつ経済的なゼオライトの製造方法を提供するにある。

本発明は、下記(1)の主要構成および下記(2)の実施態様の構成を有する。

(1) 珪弗化物を用いて水晶石若しくは弗化アルミニウム等を合成する際に副生する含水非晶質シリカ、水酸化アルミニウム、水酸化ナトリウム及び水をそれらの構成々分である Na_2O 、 Al_2O_3 および SiO_2 ならびに H_2O がいずれもモル比若しくはモル%で

$$[\text{Na}_2\text{O}] / [\text{Al}_2\text{O}_3] = 1.5 \sim 3.0$$

$$[\text{SiO}_2] / [\text{Al}_2\text{O}_3] = 1.5 \sim 2.1$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2\text{O}] + [\text{Na}_2\text{O}] + [\text{Al}_2\text{O}_3] + [\text{SiO}_2]} \times 100 = 90 \sim 96 \text{モル\%}$$

の範囲内にある如く激しい脱拌下に混合、反応させ、常圧、80～105℃で結晶化させることを特徴

とするゼオライトの製造方法。

(2) 水酸化アルミニウムを水酸化ナトリウム水溶液に溶解し、該溶解により得られた溶液に含水非晶質シリカ又は該物質を水若しくは水酸化ナトリウム水溶液に懸濁させたものを混合する前記第(1)項に記載の方法。

以下に本発明の構成と効果につき詳細に説明する。先づ本発明に使用する前述の副生シリカとは、例えばリン酸製造工業においてリン酸の製造時に副生し、かつ、回収される弗素化合物を再利用する際に副生するものである。このものは、通常40～60重量%の水分、0.5～50 m^2/g の比表面積を有し粒子径が1 μm 以下の1次粒子の集合体として回収される。

本発明の方法においては、副生シリカを含水状態のまゝで反応に用いることが、最終的にイオン交換能力の大きい微粒子ゼオライトを製造する上で極めて重要である。

参考までに下記a～dの公知のシリカは、夫々下記の理由で本発明の方法において副生シリカに

代えて使用しても好ましい結果は得られない。すなわち、a. 特開昭53-56199号公報（水ガラスの製造方法）に開示されている副生したシリカ中の水分を5重量%以下にまで乾燥させたのち使用する方法は、原料費の高騰のみならず、該乾燥品の発塵若しくはフラッシングを惹起し、該品はプロセス的に取り扱い困難な粉体である。さらに該粉体については、ゼオライト製造のため水酸化ナトリウム溶液若しくはアルミン酸ナトリウム溶液へ混合しようとするとその迅速かつ、均一な分散が、自身の物性によって阻害されるという問題がある。

a: さらに同号の発明に関連して、含水晶をそのシラノール基が失われるような高温で乾燥させて得られる副生したシリカの乾燥品についても一層そのものの水酸化ナトリウム等との反応性を低下させるので本発明に係る副生シリカの代用としては適さない。b. 特開昭54-107899号公報に開示されているケイ酸白土その他のような物質は、水酸化ナトリウムとの反応に先だて、予め

果、本発明の方法の実施上該濾液をリサイクルさせて使用する上で好ましくない効果をもたらす場合がある。このような好ましくない共存成分特に着色性有機物を多量に包含するシリカは、ことに洗剤用ゼオライトの製造原料としては好ましくない。

本発明に使用する水酸アルミニウムの形態的品質ないし溶解性は、本発明の実施上、④該物質を水酸化ナトリウム水溶液（以下水酸化ナトリウム溶液）に溶解させた後、得られた溶液に副生シリカを混合する実施態様を採る場合は、格別限定されない。しかしながら、⑤該物質を粉末状態で若しくは該粉末物質を水酸化ナトリウム溶液に懸濁させたものを副生シリカと混合する実施態様を採る場合には、該粉末物質は、80°～105℃の温度で該液に迅速に溶解するものでなければならない。具体的には、例えば、44μm目開きの水篩いで実質的に全面パスの粒度分布を有するα-型水酸アルミニウムであって、水酸化ナトリウムとの反応性に富む微粒子状のものが好ましい。

水酸化ナトリウム水溶液と混合して熱成し、溶解し若しくは微粉碎する等本発明に係る副生シリカを使用した場合には全く不必要な余分の工程が必要となる。c. 微粉非晶質シリカ例えば市販のエアロジル（日本エアロジル精製）、ニブシル（日本シリカ精製）若しくはシリカゾル又はd. シリカゲルまたは活性シリカ（註、酸性白土の酸処理によって得られる）については、前二者（註c.）は、粉体としてのプロセス的取扱いの困難さの点および原料コストの点で、後者すなわち活性シリカは同様の困難さに加えて、ゼオライト製造のための反応の化学的活性が本発明に係る副生シリカより著しく劣る。

本発明に使用する副生シリカ中のシリカの含有率は、100℃乾燥（恒量品）基準で90重量%以上あれば十分であり、好ましく使用できる。該含有率が90重量%未満に低下すると目的とする製品ゼオライトの品位が低下する場合があり、さらに共存成分の種類如何によっては、後述するゼオライトの結晶を濾別した濾液の品質をも低下させる結

前述の⑥のような水酸アルミニウムを粉末若しくは懸濁液として副生シリカと混合する実施態様を採る場合に、水酸化ナトリウムとの反応性に劣るものを用いると、本発明に係るゼオライト合成反応において正常な本発明の態様よりも高温または長時間を要する。のみならず、副生シリカが水酸化ナトリウム溶液に著しく易溶性であるため、該反応の液相部分に関しては一時的にシリカ分に富む組成となり、ソーダライトが生成し易く、ひいては目的とする製品ゼオライトも粗悪品になり易い。

本発明に使用する水酸化ナトリウムは毎回新しいものを使用してよいが、前回の本発明に係るゼオライト合成後該合成液からゼオライトの結晶を分離して得た濾液（註、母液及び洗液）を主として用い、不足分すなわち前回の反応の結果系外に持ち出された分のみを補給する方法を採っても格別の問題はなく、かかる実施態様は経済的にも好ましい。該水酸化ナトリウムとしては固態、液態（註、水酸化ナトリウム溶液）のいずれでもよ

い。しかしながら、該水酸化ナトリウム中に含まれることがある次のような不純物すなわち、①鉄分はゼオライトを着色させるという理由で、②炭酸塩若しくは塩化物は、前述の原料アルミニウム化合物およびシリカの溶解力を低下させるという理由でいずれもその水酸化ナトリウム中における不純物量は低い程好ましい。

本発明に使用する水は、独立に添加するよりも、前述のリサイクル濾液、副生シリカ、水酸化アルミニウムおよび追加分の水酸化ナトリウムに伴って反応系内に持ち込まれたもののみを利用するのが好ましく、そのような実施態様は、本発明の方法の特徴的構成の一つである。

以上のように水として前述の態様で使用する結果、本発明に係る反応混合物中の水酸化ナトリウムおよび水の収支バランスが、最も好ましい範囲内に保たれ、かつこのように保つことが最も経済的である。

本発明におけるゼオライト合成のためのシリカ、アルミナ、ソーダおよび水の各成分組成比

添加は必要なく、すでに生成しているアルミン酸ナトリウム液中に残存している水酸化ナトリウム分のみで十分である。

一方、ゼオライトの製造におけるシリカの最適濃度は、反応系内のアルミナの濃度に依存することは公知である。

本発明の場合も、 $(\text{SiO}_2) / (\text{Al}_2\text{O}_3)$ モル比が2を超えると前述のようにソーダライトが生成し易くなる。シリカおよびアルミナの濃度は、また、生成するゼオライトの1次粒子の大きさとも関連があり、該大きさは低濃度ではより大きく、高濃度ではより小さくなる傾向がある。

以上の説明および実験事実から、本発明の方法に適用する各成分組成の濃度は、生成するゼオライトの品位、製造コストを勘案すると下記の範囲にあることが望ましい。

$$(\text{Na}_2\text{O}) / (\text{Al}_2\text{O}_3) = 1.5 \sim 3.0 \quad (\text{モル比})$$

$$(\text{SiO}_2) / (\text{Al}_2\text{O}_3) = 1.5 \sim 2.1 \quad (\quad)$$

$$\frac{\text{H}_2\text{O}}{(\text{H}_2\text{O}) + (\text{Na}_2\text{O}) + (\text{Al}_2\text{O}_3) + (\text{SiO}_2)} \times 100$$

は、ゼオライトを形成させるための公知の組成比の範囲内で十分である。この点につきさらに詳述すれば、先ず水酸化ナトリウムの濃度に関しては、本発明に係る副生シリカが、水酸化ナトリウムに対し高い化学的活性を持つので、該濃度として、他のもう一つの原料である水酸化アルミニウムを溶解する能力があれば十分である。しかし、その反面使用する水酸化ナトリウムの濃度が低下することにより、ゼオライトの晶析時間が延長すること、反対に該濃度が向上するとソーダライトが副生し易くなること等は、多くの公知方法の場合と同様である。

該水酸化ナトリウムの好ましい濃度に関しては、本発明に係る諸原料の混合順序とも次のような関連を有する。すなわち、稀薄な水酸化ナトリウム溶液に対しては、水酸化アルミニウムは、副生シリカよりも溶解し難い。したがって予め水酸化アルミニウムを水酸化ナトリウム溶液に溶解する実施態様を採用すれば、ひきつづく副生シリカの溶解工程に対しては水酸化ナトリウムの追加的

本発明の方法における前述の諸原料の混合方法は、次の①ないし③のいずれの方法によってもよく目的とするゼオライトを製造できる。すなわち、それらは、①水酸化ナトリウム溶液に副生シリカおよび水酸化アルミニウムを別々に分散させ、しかる後に両者を混合する方法、または両者を同時に水酸化ナトリウム溶液に混合する方法、②水酸化ナトリウム溶液に水酸化アルミニウムを溶解した後副生シリカを混合する方法および③水酸化ナトリウム溶液に副生シリカを溶解した後水酸化アルミニウムを混合する方法または、副生シリカと水酸化アルミニウムの両者を別々に溶解した後混合する方法である。しかしながら、本発明の方法のように粉末状の諸原料を水酸化ナトリウム溶液中で直接に反応させてゼオライトを合成する場合、粉末状の原料がすべて溶解し終るまでは、反応混合物に対して激しい攪拌を継続しなければ生成するゼオライトは凝集品となり易く、1次粒子についても大きくなる傾向にある。さらに

未溶解の原料粉末の表面にアルミノシリケートが析出し、該原料の溶解を妨げるのが大きな理由と考えられるが、該析出は、以降の反応を著しく遅延させ、または停止させることがある。このような場合には、生成したゼオライトのX線回折のピークは低く、イオン交換能力も低くなる。因に、こでいう水酸化ナトリウム溶液とは、ゼオライト生成反応にリサイクルして使用する前述の液を含めるのが好ましく、激しい攪拌とは、未溶解原料の表面に析出したアルミノシリケートを剝離できる程度以上の攪拌の強さを示す。従って、いわゆる攪拌に代えて、反応混合物をボールミル等に入れて粉碎混合（ミルミキシング）するような方法も有効である。

以上の次第であるから、本発明の方法のように水酸化ナトリウム溶液に対し、著しく易溶性の副生シリカをシリカ源とし、例えば洗剤ビルダー用に適する品質のゼオライトを経済的に製造しようとする場合には、前記②の原料混合方法、すなわち、水酸化アルミニウムを水酸化ナトリウム溶液

に溶解させた後に、湿ったまゝの副生シリカを直接若しくは水酸化ナトリウム溶液の一部を用い懸濁液とした後混合する方法が最も好ましい。

このことについて、図面による説明を付加する。図面は副生シリカの水酸化ナトリウム溶液への溶解時間（時、分）と溶解率（％）の関係曲線を示す。第1、2図において各曲線を示す記号は、溶解条件すなわち、

Na_2O 濃度と $(\text{SiO}_2)/(\text{Na}_2\text{O})$ モル比および温度ならびに判定結果（良、否）を示すものである。これを一括して下表に示した。

表

| 記号 | $\text{Na}_2\text{O}\%$ | $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 註1 | 温度 $^{\circ}\text{C}$ | 良否 註2 | 備考 |
|----|-------------------------|---------------------------------------|-----------------------|-------|-----|
| ◎ | 9 | 2.7 | 80 | ◎ | 第2図 |
| ⊖ | 9 | 2.7 | 70 | ○ | 第1図 |
| × | 6 | 1.2 | 60 | × | 〃 |
| ○ | 6 | 1.2 | 70 | △ | 〃 |
| △ | 6 | 1.2 | 80 | ◎ | 第2図 |
| □ | 6 | 1.8 | 80 | ◎ | 〃 |
| ■ | 9 | 1.8 | 80 | ◎ | 〃 |

註. 1. モル比, 2. 良否は、最良◎, 良好◎, 普通○,

以上に明らかなように、適切な溶解条件を選択すれば、シリカの良好な溶解結果を短時間内に取得できることは明らかである。また、副生シリカの溶解速度は、水酸化アルミニウムの該速度に比べ著しく大きく、加えて水酸化アルミニウムの水酸化ナトリウム溶液への溶解は、高温度、高濃度の該液を使用するという条件が好ましく、これらの事実からしても前記②の混合方法が好ましい理由が説明できる。

因に公知のA型ゼオライトの製造方法は、イ、反応原料を溶液状態として混合する方法およびロ、固体状態で混合する方法のいずれもが、原料混合物を60 $^{\circ}\text{C}$ 程度以下の温度で1時間ないし1日程度熟成したのち、80 $^{\circ}\text{C}$ 程度の温度に保って結晶化させる工程を採っている。しかしながら、本発明の方法にあっては、前記公知技術におけるような複雑ないし微妙な温度制御は必要なく、前述の本発明の反応終了後は、ゼオライトの公知の結晶化温度たとえば80 $^{\circ}\text{C}$ ～105 $^{\circ}\text{C}$ で3時間以上反応混合物を保持すれば十分である。特に前述②の水酸

化ナトリウム溶液に水酸化アルミニウムを溶解させたのち、該溶液に副生シリカを混合する方法を採る場合には、公知技術における「原料溶解のための高温加熱→原料調合のための冷却→結晶化のための加熱」という複雑な温度調整の必要がないので、該調整に伴う熱エネルギーの損失がないという効果も存する。

かくして、本発明の方法によれば、以下に述べる二つの特徴的効果を伴う工程によりA型ゼオライトが容易に製造できる。第一の特徴的効果は、副生シリカの使用により、原料シリカについて特別の溶解設備が不要であり、公知方法で行なわれているゲルの熟成工程も必要でないことである。云い換えると本発明の方法では、水酸化アルミニウムおよび副生シリカの溶解・反応および結晶化が同一の設備で実施できる。第二の該効果としては、副生シリカ始終含水物として取り扱うので、公知方法におけるシリカの乾燥に伴う免塵、フラッシング等の微粉体の取り扱いに特有な工程的トラブルが皆無であることである。

以下に本発明について実施例で具体的に説明する。

表-1 (%)

| | 水分 | ig.loss | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | Na ₂ O |
|----------|------|---------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-------------------|
| 副生シリカ(A) | 50.8 | 2.6 | 45.8 | 0.01 | 0.00 | 0.03 | 0.04 | 0.10 |

実施例 I

表-1 に示す含水副生シリカ、水酸化アルミニウム、水酸化ナトリウムと水から $[\text{Na}_2\text{O}] / [\text{Al}_2\text{O}_3] = 2.7$ (モル比), $[\text{SiO}_2] / [\text{Al}_2\text{O}_3] = 2.0$ (モル比), $\text{H}_2\text{O} = 84$ モル% なる組成の混合物を調製した。この混合物を90℃の温度に保つ様に加熱しながらホモジナイザーを用いて10000rpmで20時間攪拌した。その後攪拌速度を1000rpmに落して2時間攪拌を継続した後、No.5Cの濾紙を用いて濾過し、温水で洗浄した。得られた固形分の物性は表-2に示す。

実施例 II

実施例 I と同一の原料を用いて $[\text{Na}_2\text{O}] /$

$[\text{Al}_2\text{O}_3]$ (モル比) = 1.7 (モル比) のアルミン酸ナトリウム液 ($\text{Na}_2\text{O} = 18.0$ 重量%, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 17.4$ 重量%) を調製した。このアルミン酸ナトリウム液を加熱して90℃にした後水酸化ナトリウム、水及び含水副生シリカを混合して $[\text{Na}_2\text{O}] / [\text{Al}_2\text{O}_3] = 2.7$ (モル比), $[\text{SiO}_2] / [\text{Al}_2\text{O}_3] = 2.0$ (モル比), $\text{H}_2\text{O} = 84$ モル% の混合物を調製した。この混合物は90℃を維持しながらホモジナイザーを用いて10000rpmで30分間攪拌した。

その後攪拌速度を1000rpmに落して2時間攪拌を継続し、No.5C濾紙を用いて吸引濾過、温水で洗浄しゼオライト結晶を得た。得られた固形分の物性は表-2に示す。

実施例 III

実施例 I と同じ方法で同じ組成の原料混合物を調製し、90℃になる様に加熱しながらポットミル中で3時間粉碎した。得られたスラリーはNo.5Cの濾紙を用いて吸引し濾過、温水で洗浄しゼオライト結晶を得た。得られた固形分の物性は表-2に示す。

比較例 1

実施例 I と同じ合成を行い攪拌のみをホモジナイザーに替えてモーター攪拌機で800rpmで行った固形分の物性は表-2に示す。

比較例 2

実施例 II と同じ合成を行い、攪拌のみをホモジナイザーに替えてモーター攪拌機で800rpmで行った固形分の物性は表-2に示す。

表-2

| | 実施例 | | | 比較例 | |
|----------------------------|---------|---------|---------|-------------------|---------|
| | I | II | III | I | II |
| 結晶型 | A型ゼオライト | A型ゼオライト | A型ゼオライト | A型ゼオライト ソードライト | A型ゼオライト |
| 1次粒子径 (μm) | 1.2 | 1.3 | 1.1 | — | 3.8 |
| 平均粒径 (μm) | 1.8 | 1.8 | 1.5 | 5.8 | 8.1 |
| カルシウムイオン交換能力 (CaO mg/g) | 155 | 157 | 155 | 110 | 154 |

測定法

1. 結晶型 : X線回折分析法
2. 1次粒子径 : 走査型電子顕微鏡法
3. 平均粒子径 : 光透過式粒度分析法 (D50%)
4. カルシウムイオン交換容量 : 100℃乾燥試料 365mg を $\text{CaCl}_2 : 10^{-3} \text{mol/l}$, 1000ml 中に15分間分散させた後、濾過し液中のCaを原子吸光分析法により測定して求め、1000℃の恒熱減量値で補正する。

4. 図面の簡単な説明

第1, 2図は、副生シリカの水酸化ナトリウム溶液への溶解(時間・分)と溶解率(%)の関係曲線を示す。

以上

代理人 弁理士 野中克彦

